

51

Int. Cl. 3:

C 14 C 1/

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 29 30 342 A 1

11

# Offenlegungsschrift 29 30 342

21

Aktenzeichen:

P 29 30 342.2

22

Anmeldetag:

26. 7. 79

43

Offenlegungstag:

19. 2. 81

30

Unionspriorität:

12 13 31

54

Bezeichnung:

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Leder

71

Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

72

Erfinder:

May, Max, Bottmingen (Schweiz); Monsheimer, Rolf, Dr.;  
Pfleiderer, Ernst, Dipl.-Chem.; 6100 Darmstadt

DE 29 30 342 A 1

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von LederPatentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder aus Häuten und Fellen  
umfassend als Verfahrensschritte die Herstellung von  
5 gerbfertigen Blößen in der Wasserwerkstatt und anschließende  
Gerbung und Zurichtung derselben in Flotte,  
  
dadurch gekennzeichnet,  
  
10 daß bei mindestens einem Verfahrensschritt der Flotte Ver-  
dickungsmittel zugesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
der Flotte 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1,2 Gew.-%,  
15 an Verdickungsmitteln zugesetzt werden.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Flotte als Verdickungsmittel Cellulose-  
äther, vorzugsweise Methylcellulose<sup>\*)</sup> und/oder Hydroxypropyl-  
20 methylcellulose und/oder Hydroxybutylmethylcellulose zu-  
gesetzt werden.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Flotte als Verdickungsmittel polyanionische  
25 Verbindungen, vorzugsweise Polymerisate auf der Basis der  
Acryl- und/oder Methacrylsäure zugesetzt werden.
5. Verfahren zur Herstellung von gerbfertigen Blößen aus  
Fellen und Häuten in der Wasserwerkstatt unter Ablauf der  
30 Weiche, der Enthaarung, des Hautaufschlusses und der Beize  
als Verfahrensschritte in Flotte, dadurch gekennzeichnet,

\*)Hydroxyäthylcellulose

daß bei mindestens einem Verfahrensschritt der Flotte Verdickungsmittel zugesetzt werden.

5 6. Verfahren zur Herstellung von gerbfertigen Blößen aus  
Fellen und Häuten in der Wasserwerkstatt unter Ablauf  
der Weiche, der Enthaarung des Hautaufschlusses und der  
Reize gemäß der US-PS 3 986 926 in Flotte in einem  
Arbeitsgang, dadurch gekennzeichnet, daß der Flotte  
Verdickungsmittel zugesetzt werden.

10 7. Verfahren zur Herstellung von Leder aus gerbfertigen  
Blößen durch Gerbung in Flotte, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Flotte Verdickungsmittel zugesetzt werden.

15 8. Verfahren zum Fetten von Leder in Flotte, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man der Flotte Verdickungsmittel  
zusetzt.

20 9. Verfahren zum Färben von Leder in Flotte, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man der Flotte Verdickungsmittel zu-  
setzt.

### Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Leder

5 Bei der Lederherstellung arbeitet man überwiegend in  
wäßrigem Milieu. Die Vorbereitung der Haut zur Gerbung  
erfolgt in der sogenannten Wasserwerkstatt. Haare, Ober-  
haut und Unterhautbindegewebe müssen entfernt werden, da  
nur die eigentliche Lederhaut mit Papillarschicht (Narben)  
und Reticularschicht (Stüttschicht) zur Lederherstellung  
10 verwendet werden können.

Die Bearbeitung der Häute in der Wasserwerkstatt umfaßt als  
Verfahrensschritte in der Regel die Weiche, die Haarlockerung,  
den Hautaufschluß und die Beize. Daran schließt sich die  
15 eigentliche Gerbung der Häute an. All diese Schritte wurden  
in langer handwerklicher Tradition entwickelt und haben bis  
heute zahlreiche Verbesserungen und Anpassungen an die  
moderne Technologie erfahren (vgl. F. Stather "Gerbereichemie  
und Gerbereitechnologie", Akademie-Verlag, Berlin 1967). Mit  
20 immer steigender Dringlichkeit schieben sich indessen  
ökologische Probleme in den Vordergrund. Der Umfang dieser  
Probleme ist z.B. daran zu ermessen, daß etwa 50 % der  
angelieferten Rohhautmenge bei der Lederherstellung als un-  
gegerbte oder gegerbte Abfälle sowie mit dem Abwasser verloren-  
25 geht. Ferner belasten auch die bei den einzelnen Teilprozessen  
zugesetzten und z.T. nicht verbrauchten Chemikalien das  
Abwasser. (Vgl. Ullmann's Encyclopädie der techn. Chemie,  
4. Auflage, Band 16, Verlag Chemie, 1978, Seiten 126 - 127)

- k. -

4

Der Wasserverbrauch bei der Lederherstellung konnte zunächst durch die Umstellung der Produktion vom ruhenden ins bewegte Medium deutlich gesenkt werden. Beim Arbeiten mit rotierenden geschlossenen Fässern rechnet man noch mit etwa 25 m<sup>3</sup> Abwasser  
5 pro Tonne Rohhautgewicht, gegenüber etwa 75 - 125 m<sup>3</sup>/t beim Einhängen der Häute in Gruben und allmählichem Auszehren der Brühen im Gegenstromprinzip.

Bei der traditionellen Technologie fallen die Abwasser der  
10 Weiche mit dem aus der Haut herausgelösten Konservierungssalz, daneben Schmutzschwebstoffen und löslichem Eiweiß, die Äscher-Restbrühen, die etwa 80 % der anfallenden giftigen Verunreinigungen (Sulfid) führen, die Restflotten von Entkalkung und Beize mit gelösten Kalk- und Ammoniumsalzen, die Pickel-  
15 flotten und als zweitwichtigster Anteil die Restflotte der Chromgerbung mit nicht ausgezehrtem Chromgerbstoff, Neutralsalzen und daneben noch die Restbrühen der Neutralisation, Nachgerbung, Färbung und Fettung an. Die Technik steht der Forderung gegenüber, den Wasserverbrauch und damit die Abwassermenge auf  
20 ein Minimum zu senken. Die Tendenz geht dahin, in möglichst kurzer Flotte zu arbeiten. Weiter wurden moderne Maschinenaggregate (z.B. Gerbtrommeln oder Mischer) entwickelt, die ein Aufheizen und Recycling der Flotten während des Prozeßablaufs ermöglichen. Eine weitere Entlastung brachten neue Verfahrensentwicklungen.

25 In der US-PS 3 986 926 wird ein enzymatisches Verfahren zur Herstellung gerbfertiger Blößen empfohlen, bei dem Weiche, Enthaarung, Hautaufschluß und Beize in einem Arbeitsgang durchgeführt wird (Einstufenverfahren). Dennoch bleibt auch gegen-  
30 über diesen modernen Entwicklungen die Forderung nach einer noch rationelleren Ausnutzung der Wasserreserve bestehen. Andererseits

130008/0148

1156078

ORIGINAL INSPECTED

- 1.-  
5

durfte die Qualität der hergestellten Produkte unter keinen Umständen leiden.

- Es wurde nun gefunden, daß die oben dargestellten Verfahren
- 5 zur Herstellung von Leder aus Häuten und Fellen in extrem kurzer Flotte durchgeführt werden können, wenn man innerhalb der an sich bekannten Verfahrensabläufe Verdickungsmittel, d.h. organische hochmolekulare Stoffe, die Wasser aufnehmen und bei genügender Wasseraufnahme in homogene, zähflüssige Lösungen
- 10 übergehen zusetzt. (Vgl. Römpp's Chemielexikon, 7. Auflage, 1978 und Ullmann's Encyclopädie der techn. Chemie 3. Auflage, Band 17, Seiten 107 und 192, 1966) Als Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen in erster Linie natürliche organische Verdickungsmittel wie Agar-Agar,
- 15 Carrageen, Traganth, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Guarmehl, Kermehl, Stärke, Dextrine, Leime, Gelatine, Casein, weiter organisch abgewandelte Naturstoffe, modifizierte Stärken und Stärkederivate sowie -abbauprodukte, Cellulosederivate, beispielsweise Carboxyalkylcellulose bzw. Celluloseäther,
- 20 Hydroxyäthyl- und Propyl(methyl)cellulose u.dgl. Kermehl-äther sowie organische vollsynthetische Polymere wie Polyacrylverbindungen, Polycarbonsäuren bzw. ihre Salze, Vinylpolymere, Polyäther, Polyamide, schließlich anorganische Verdickungsmittel wie Polykieselsäuren, Tonmineralien wie
- 25 Montmorillonite, Zeolithe u.a. in Frage. Bis zu einem gewissen Grad können die Erfahrungen mit Verdickungsmitteln aus anderen technischen Bereichen z.B. dem des Textildrucks [Vgl. Melliand Textilberichte 5, 580 (1972) sowie Bayer Farben Revue 15, 64 (1968), 16, 53 (1968)] eingebracht werden.
- 30
- Besondere Bedeutung kommt den Celluloseätherprodukten, ins-

130008/0148

- 1. -  
6

- besondere der Methylcellulose, Äthylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxypropyl-methylcellulose und der Hydroxybutylmethylcellulose zu. Diese<sup>\*)</sup> können z.B. durch Einwirkung von Äthylenoxid, von Propylenoxid und Methylchlorid bzw.
- 5 von Butylenoxid und Methylchlorid auf Cellulose unter basischen Bedingungen hergestellt werden, zu. Sie sind z.B. unter der Bezeichnung METHOCEL<sup>®</sup> (Dow Chemical Company) oder NATROSOR<sup>®</sup> (Hercules) im Handel erhältlich.
- 10 Ferner sind von besonderer Bedeutung anionische Polyelektrolyte, insbesondere Polymerisate auf der Basis von Acryl- bzw. Methacrylsäure, sowie der Maleinsäure bzw. ihres Anhydrids und in geringerem Maße der Crotonsäure, Itaconsäure u.ä., gegebenenfalls unter Zusatz anderer geeigneter Monomere
- 15 wie z.B. (Meth)acrylsäureamid und Estern der (Meth)acrylsäure, beispielsweise der Ester von C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkoholen wie Methylmethacrylat, Äthyl- und Butylacrylat, sowie anderer polymerisierbarer Vinylverbindungen wie Styrol, heterocyclischer Vinylverbindungen wie N-Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam usw.
- 20 bevorzugt in Form ihrer Alkali- und Ammoniumsalze wie z.B. des Natriumsalzes von Polyacrylsäuren. Es versteht sich, daß die Wahl des Verdickungsmittels die übrigen Parameter der Flotte berücksichtigt. So liegt der Gebrauch der anionischen Polymerisate vom Acrylattyp vorwiegend im alkalischen bis
- 25 Neutralbereich. Es kommen sowohl die Verwendung löslicher Festprodukte als auch von Dispersionen infrage. Die Verdickungsmittel können auch in geeigneter Weise kombiniert zur Anwendung kommen.
- 30 Geeignete Vertreter dieser Klasse von Acrylverbindungen sind z.B. unter der Typenbezeichnung ROHAGIT<sup>®</sup> im Handel erhältlich.
- <sup>\*)</sup> letzteren

130008/0148

- 2 -

7

Einen Überblick über handelsübliche Verdickungsmittel gibt  
H. Dahm in Bayer Farben Revue "Verdickungsmittel und Kleber  
für den Textildruck und verwandte Arbeitsgebiete", Sonderdruck,  
4. Auflage (1974). Das technische Handeln gemäß der vor-  
5 liegenden Erfindung kann

A. auf die Verfahren der Wasserwerkstatt mit den  
Verfahrensschritten

- a) Weichen
- 10 b) Haarlockerung und Hautaufschluß (Äscher bzw. Schwöde)
- c) Entkälken und Beize
- d) Pickeln

d.h. zur Herstellung von gerbfertigen Blößen aus Fellen und  
15 Häuten und

B. auf die eigentliche Gerbung, insbesondere die Verfahrens-  
weisen

- o) Chromgerbung bzw.
- 20 β) synthetisch-vegetabilische Schnellgerbung und
- γ) Kombinationsgerbung und

C. auf die Naßvorgänge zur Zurichtung des Leders

- 25 i) Neutralisation von Chromleder
- ii) Nachgerbung von Chromleder
- iii) Färbung und Fettung von Chromleder gerichtet sein.

Die genannten Verfahrensschritte können bei erfindungsgemäßer  
30 Anwendung in extrem kurzer Flotte durchgeführt werden. Der  
Gehalt an den erfindungsgemäß zu verwendenden Verdickungs-

130008/0148



-A.-

8

mitteln kann - in Abhängigkeit von individuellen Verdickungs-  
mitteln und ihrer relativen Wirkung - innerhalb gewisser  
Grenzen schwanken; er ist im allgemeinen ziemlich gering.  
Als Richtwerte können 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis  
5 1,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtflotte, an Verdickungs-  
mittel betrachtet werden.

- Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren wie an den  
einzelnen Verfahrensschritten gezeigt werden soll, unmittel-  
10 bar an die Verfahren des Standes der Technik anschließen.  
So kann z.B. vorteilhaft bereits von vorneherein der Weiche  
Verdickungsmittel der vorstehend definierten Art zugesetzt  
werden, der Zusatz des Verdickungsmittels kann aber auch in  
jedem anderen Stadium der Wasserwerkstatt, also auch bei  
15 der Haarlockerung bzw. dem Hautaufschluß oder beim Entkälken  
und Beizen oder beim Pickeln erfolgen. Einer der Vorteile  
des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Möglichkeit  
mit der eingestellten, kurzen Flotte weiterzufahren. Dieser  
Vorteil kommt besonders bei dem "Einstufenverfahren" gemäß  
20 US-PS 3 986 926 zum Tragen. Dabei wird auf die von  
Konservierungssalz befreite Rohware (Häute & Felle) eine  
wässrige Flotte mit pH zwischen 9 und 12 zur Anwendung ge-  
bracht, die neben Pilzproteasen mit einem Wirkungsoptimum bei  
einem pH > 7,0 Bakterienproteasen mit einem Wirkungsoptimum von  
25 pH > 9,0, einem Amin oder einem Aminoäther und einer reduzierend  
wirkenden organischen Schwefelverbindung noch Verdickungs-  
mittel der angegebenen Art innerhalb des angegebenen  
Konzentrationsbereichs enthält.
- 30 Die Arbeitsgänge des Weichens, Äscherns usw. können dabei  
mit einer Flottenlänge von 30 bis 50 % Wasser durchgeführt  
werden.

- 9. -

- Als besonders vorteilhaft hat sich bei dieser Ausführungsart der Zusatz von ca. 0,5 Gew.-% des Natriumsalzes einer Polycarbonsäure, insbesondere einer Polyacrylsäure und/oder von Methylcellulose erwiesen. Es muß als besonders vorteilhaft angesehen werden, daß nach dem Verfahren gemäß der Erfindung kein Äscher-Abwasser mit hoher Proteinbelastung mehr anfällt. Durch die geringe Flottermenge ist die Möglichkeit gegeben, den Haarschlamm vom Abwasser abzutrennen.
- 5
- 10 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen auch im nachfolgenden Verfahrensabschnitt b) der Wasserwerkstatt zum Ausdruck. Während man bislang bei der Faßschwöde zur Erzielung eines Hautaufschlusses eine Erhöhung der Flottenlänge auf 100 - 120 % nach dem Einwalken der Haare vornehmen mußte, ist dies
- 15 bei Anwendung des vorliegenden Verfahrens nicht mehr erforderlich. Die Verfahrensschritte der Haarlockerung und des Hautaufschlusses können z.B. in der Weichflotte durchgeführt werden. Durch die Anwendung von Verdickungsmittel wird die Haarlockerung bzw. Haarversulzung beschleunigt und erfolgt gleichmäßiger. Die Penetration der Äscherchemikalien erfolgt insgesamt schneller. Man erhält eine weich geschwellte, nicht pralle Blöße frei von Narbenzug. Durch den "gesteuerten" Hautaufschluß wird ein günstiges Flächenrendement erhalten. Ein velourisierter Narben oder Narbenschäden durch Reibung bei der Bewegung wurden über-
- 20
- 25 raschenderweise trotz Anwendung der kurzen Flotte nicht beobachtet.

- Man erhält nach Durchführung des "Einstufenverfahrens" grundreine zugfreie Blößen von hoher Qualität. Weiter tritt durch die Versulzung der Haare und die beim Hautaufschluß eintretende
- 30 Schwellung eine derartige Verdickung der Flotte ein, daß sie hochviskose bis breiartige Konsistenz annimmt. Diese kann

130008/0148

-A.-  
18

vorteilhaft weiterverarbeitet, beispielsweise in Anlehnung an die Lehre der DE-OS 27 05 669 z.B. auf wasserlösliche Hydrolyseprodukte hin aufgearbeitet werden.

- 5 Bei den Verfahrensabschnitten C) Entkalkung und Beize wird bei den bisher üblichen Technologien empfohlen, nach kurzen Laufzeiten die Flottenlänge zu vergrößern um Narbenschäden durch Reibeffekte zu vermeiden. Beim erfindungsgemäßen Einsatz von Verdickungsmitteln ist dies nicht erforderlich, da durch diese Narbenschädigungen vermieden werden. Überraschend war hierbei die Erfahrung, daß Entkalkungswirkung und Beizeffekt nach wesentlich kürzeren Laufzeiten als bisher erreicht werden. Abgesehen von der Verkürzung der Verfahrensdauer schließt sich das erfindungsgemäße Vorgehen an die Verfahren des Standes der Technik an.

- 20 Pickel und Chromgerbung können bei erfindungsgemäßigem Vorgehen mit Flottenlängen von 20 - 40 % (verglichen mit herkömmlichen Verfahren) durchgeführt werden. Dadurch wird sowohl die Salzbelastung des Abwassers verringert als auch die Gerbstoffaufnahme verbessert. Zur Erzielung der Kochfestigkeit kommt man mit kürzeren Laufzeiten als nach der konventionellen Arbeitsweise aus.

- 25 Im Schnitt beobachtet man eine gleichmäßigere Chromverteilung. Es wird auch bei schwereren Hautprovenienzen ein erstaunlich feinkörniges Narbenbild erreicht. Auch der Verfahrensschritt des Pickels und der Chromgerbung schließt sich erfindungsgemäß an die Verfahren des Standes der Technik an.

Bei erfindungsgemäßigem Vorgehen beobachtet man nicht die

- 4 -

11

- üblichen Schwierigkeiten wie sie bei synthetisch-vegetabilischen Schnellgerbverfahren auftreten. In diesem Zusammenhang sind besonders Narbenschäden durch Reibeffekte beim Walken in kurzer Flotte sowie Probleme
- 5 in Bezug auf die Durchgerbung und Gerbstoffverteilung bei kräftigem Hautmaterial zu erwähnen. Sie werden sonst vor allem bei der Herstellung von Bodenleder (Waschleder) bei einer Stärke von über 5 mm beobachtet.
- 10 Bei der Neutralisation und der Nachgerbung von Chromleder wird eine besonders rasche Gerbstoffaufnahme sowie bei der Prüfung des Schnittes mit Bromkresolgrünlösung einheitliche Färbung (als Ausdruck einheitlicher pH-Verhältnisse) in der ganzen Stärke des Leders gefunden. Bei erfindungsgemäßem
- 15 Vorgehen in der Färbung werden egale, brillante Farbtöne erreicht. Eine Aufhellung des Farbtons, wie häufig bei Anwendung synthetischer Gerbstoffe tritt nicht ein.

- Bei der Fettung wird ein gutes Aufziehen sowie ein hoher
- 20 Ausdehnungsgrad der Flotte festgestellt. Auch die Verfahrensschritte der Neutralisation, der Nachgerbung von Chromleder, der Färbung und der Fettung kann bei dem erfindungsgemäßen Vorgehen auf die entsprechenden Verfahrensschritte des Standes der Technik zurückgegriffen werden.

- 25 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens, sollen aber den nachgesuchten Schutz in keiner Weise einschränken.

- 30 Bei den enzymatischen Verfahrensschritten gemäß der vorliegenden Erfindung können an sich bekannte Zusätze zu der

~~11~~  
12

enzymatischen Reaktion, wie Aktivatoren, Stabilisatoren u.ä.,  
verwendet werden. Die proteolytische Wirksamkeit von Enzymen  
wird gebräuchlicherweise nach der Anson-Hämoglobin-Methode  
(M.L. Anson J.Gen. Physiol. 22, 79 (1939) bzw. nach der  
5 Löhlein-Volhard-Methode (die Löhlein-Volhard'sche Methode  
zur Bestimmung der proteolytischen Aktivität, Gerbereichem.  
Taschenbuch, Dresden-Leipzig 1955) als "LVE" (Löhlein-  
Volhard-Einheit) bestimmt. Unter einer Löhlein-Volhard-  
Einheit ist diejenige Enzymmenge zu verstehen, die unter  
10 den spezifischen Bedingungen der Methode 1,725 mg Casein  
verdaut.

15

20

25

30

130008/0148

1159078

BAD ORIGINAL

- 11 -

13

Beispiel 1: Weiche

150 gesalzene, schwarzbunte Bullenhäute mit 5000 kg Salzgewicht werden im Faß mit 150 % Wasser, 30°C Einlauftemperatur unter zeitweiliger Bewegung 2 Stunden gewaschen. Danach wird die Flotte verworfen.  
Die Weiche erfolgt mit

- 30,0 % Wasser, 25°C  
10 0,2 % Methylcellulose  
0,1 % anionischer Polyelektrolyt auf Basis Acrylsäure  
0,6 % Natronlauge 30 %ig (ROHAGIT SL 147 <sup>®</sup>)

Weichdauer 6 Stunden. Es wird jede Stunde bei 3/4 Upm 15 Minuten bewegt.

15 Nach 6 Stunden sind die Häute über die ganze Fläche einwandfrei geweicht und können in der gleichen Flotte geäschert werden. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht des eingearbeiteten Hautmaterials (Salzgewicht).

20

Beispiel 2: Weiche, Haarlockerung und Hautaufschluß

150 gesalzene, rotbunte Kuhhäute mit 5000 kg Salzgewicht werden im Mischer zur Beseitigung von Kot, Dung und Konservierungssalz mit 25 80 % Wasser, 30°C Einlauftemperatur 2 Stunden unter zeitweiliger Bewegung gewaschen. Danach wird die Brühe verworfen.  
Zur Weiche wird ein neues Bad bestehend aus

- 40,0 % Wasser, 25°C  
30 0,5 % wäßrige Dispersion eines Acrylharzes  
(ROHAGIT SL 147 <sup>®</sup> oder ROHAGIT SD 15 <sup>®</sup>)

130008/0148

- 14 -  
14

0,01 % alkalische Bakterienproteinase mit  
125000 LVE

0,01 % Pilzproteinase mit 150000 LVE

0,6 % Natronlauge 30 %ig

5

angesetzt. Weichdauer 4 Stunden. Jede volle Stunde wird 20 Minuten bewegt. Der pH-Wert der Weichbrühe beträgt bei Beginn 10,5 und am Ende der Weiche 9,5. Nach 4 Stunden sind die Häute einwandfrei geweicht.

10 Zur Haarlockerung und zum Hautaufschluß werden dem Weichbad

3,0 % Kalkhydrat

1,0 % Natriumsulfid konz.

0,5 % Natriumhydrogensulfid 95 %ig

15

0,2 % Natrium-2-mercaptoäthanol

0,2 % Thioglykolsäure 85 %ig

0,4 % Harnstoff

0,5 % Ätznatron (Blättchen)

20 zugesetzt. Alle Komponenten werden zu Beginn des Äschers zugegeben. Ätznatron ist vor der Zugabe 1 : 5 mit Wasser zu lösen. Die Lösung darf bei der Zugabe 30°C nicht überschreiten, um Verätzungen am Hautmaterial zu vermeiden.

25 Zu Beginn des Äschers wird 2 Stunden bewegt. Die Äscherdauer beträgt 15 - 16 Stunden. Während der Nacht wird mehrmals 5 Minuten bewegt. Vor dem Leeren des Mischers wird nochmals 20 Minuten bewegt.

Die erhaltenen Blößen sind völlig haarfrei und grundrein und weisen eine wäßrige Schwellung auf. Während beim Arbeiten 30 ohne Verdickungsmittel bei dieser Gefäßbeladung und Flottenlänge an den Blößen Narbenzug sowie Narbenschäden in Form von velourisierten und/oder abgeschliffenen Stellen beobachtet

130008/0148

- ~~15~~ -  
15

- werden, konnte dieses Phänomen bei Verwendung von Verdickungsmitteln nicht festgestellt werden. Da durch die beim Hautaufschluß eintretende Quellung 50 % der Flotte verbraucht wird, ist für die verbleibende Restflotte, die
- 5 den Haarschlamm in Form einer viskosen, jedoch noch gießbaren Lösung enthält, die Möglichkeit gegeben, diesen vom Abwasser zu separieren. Der Zusatz von Verdickungsmittel in Äscher führt ferner zu einer Blöße, die nicht glatt ist und deshalb bei den im Anschluß an den Äscher folgenden
- 10 mechanischen Arbeiten des Entfleischens und Spaltens nicht zum Rutschen neigt. Die Prozentangaben für die Weich- und Äscherchemikalien beziehen sich auf das Gewicht des eingesetzten Rohmaterials.

15 beispiel 3: Entkalkung und Beize

- 15,0 % Wasser, 50°C  
 0,1 % Hydroxypropylmethylcellulose  
 0,2 % Johannisbrotkernmehl
- 20 0,8 % Ammonchlorid  
 0,4 % Natriumhydrogensulfit
- Laufzeit 20 Minuten. Zur Beize wird danach  
 0,05 % Trypsin mit 250000 LVE  
 0,9 % Ammonsulfat

25

zugesetzt. Man läßt 40 Minuten weiterlaufen. End-pH-Wert in der Flotte 8,2; Prüfung der Entkalkungswirkung am Blößenchnitt mit Phenolphthaleinlösung: äußeres Drittel farblos  
 inneres Drittel rot gefärbt.

- 30 Die Blößen sind am Ende der Beize grund-, gneist- und grundhaarfrei. Sie sind luftdurchlässig und haben ein sehr

130008/0148



- 16 -

- feines Narbenbild, bei dem auch bei der Überprüfung mit der Lupe keine Walkschäden trotz der kurzen Flotte zu erkennen sind. Die Diffusion der Chemikalien erfolgt schnell und gleichmäßig. Die Prozentangaben beziehen sich auf das
- 5 Gewicht des eingearbeiteten Materials (Blößen).

Beispiel 4: Chromgerbung

- 1000 kg entkalkte und gebeizte Ziegenblößen werden im Faß
- 10 zunächst mit 150 % Wasser, 25°C 20 Minuten gewaschen. Danach wird die Flotte verworfen.

- Pickel: 20,0 % Wasser, 20°C
- 1,0 % Hydroxyäthylcellulose
- 15 20 Minuten bewegen
- 3,0 % Kochsalz
- 10 Minuten bewegen
- 0,4 % Schwefelsäure techn. 98 %ig, 1 : 10
- verdünnt 30 Minuten bewegen, pH-Wert
- 20 der Flotte 3,4 - 3,6

Chromgerbung: Erfolgt in der Pickelflotte mit 6,

- 6,0 % eines organisch maskierten Chromgerb-
- 25 stoffes mit einem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 30 % und einer Basizität von 50 %.
- Laufzeit: 6 Stunden. End-pH-Wert der Flotte: 3,7.

- 30 Durch das Kurzflottenverfahren mit Hydroxyäthylcellulose wird die Penetration der Chemikalien im Pickel und in der Chromgerbung

- 16 -  
17

- erheblich beschleunigt. So wurde im Pickel bereits nach einer Laufzeit von 30 Minuten ein einheitlich hellgrün gefärbter Blößenschnitt beobachtet. Die Leder waren nach einer Laufzeit von 6 Stunden kochgar. Sie wiesen keine Narbenbeschädigungen auf. Die Prozentangaben beziehen sich auf die Menge des eingearbeiteten Hautmaterials (Blößen).

Beispiel 5: Synthetisch vegetabilische Schnellgerbung

- 10 3000 kg gewaschene, entkalkte und gebeizte Rindsblößen werden in der im Faß verbliebenen Restflotte mit
- 10,0 % eines synthetischen Gerbstoffes auf Basis eines Phenol-Formaldehyd-Kondensationsproduktes mit einem Gerbstoffgehalt von ca. 40 %.
- 15                   0,5 % Hydroxybutylmethylcellulose
- 0,2 % sulfatierter Tran, 1 : 5 emulgiert
- 1 Stunde bewegen
- 20                   0,8 % Ameisensäure techn. 85 %ig
- 1 : 5 verdünnt, zugeben
- 1 Stunde weiterlaufen lassen,
- pH-Wert der Flotte: 4,5
- 25 Prüfung des Lederschnittes mit Bromkresolgrünlösung: einheitlich grün gefärbt, angegerbt und sauer gestellt.
- Die Ausgerbung erfolgt mit
- 10,0 % Quebrachoextrakt (Pulver)
- 30                   1 Stunde weiterlaufen lassen
- + 10,0 % Mimosaextrakt (Pulver)

130008/0148

- 16 -  
18

- 1,0 % eines synthetischen Dispergiergerbstoffes  
auf Basis eines Kondensationsproduktes  
aus aromatischen Sulfonsäuren und  
Formaldehyd
- 5 0,2 % sulfatierter Tran, 1 : 5 emulgiert  
10,0 % Wasser, 20°C  
1 Stunde weiterlaufen lassen
- + 10,0 % Minosaextrakt (Pulver)  
20,0 % Wasser, 20°C
- 10 7 Stunden weiterlaufen lassen.
- Die Endtemperatur der Brühe sollte 55°C betragen. Die Leder ver-  
bleiben über Nacht im Gerbbad. Es ist vorteilhaft mehrmals  
5 - 10 Minuten zu bewegen. Vor dem Herausnehmen der Leder empfiehlt  
15 es sich, diese 1 - 2 Stunden mit 200 % Wasser, 25°C zu waschen.

Durch die Anwendung von Hydroxybutylmethylcellulose wird die  
Verteilung und gleichmäßige Diffusion der Gerbstoffe im Schnitt  
wesentlich beschleunigt. Dies zeigt sich an den kurzen Lauf-  
20 zeiten zwischen den einzelnen Zugaben. Während normalerweise die  
Durchgerbung von kräftigerem Material ohne den Zusatz von Ver-  
dickungsmitteln zu Schwierigkeiten führt und oft auch mit  
langen Laufzeiten nicht zu erreichen ist, konnten solche  
Probleme bei Einsatz von Celluloseäthern nicht beobachtet  
25 werden.

Nach Fertigstellung hatten die Leder eine gleichmäßige, helle  
Farbe, einen weichen Griff und wiesen keine Narbenschäden auf.  
Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht des einge-  
arbeiteten Hautmaterials im Flößenzustand (Blößengewicht). Bei  
30 den angeführten Gerbstoffmengen handelt es sich um Ware und  
nicht um Reingerbstoff.

130008/0148

- 19 -

Beispiel 6: Neutralisation, Nachgerbung, Färbung und Fettung  
für Oberleder aus Großviehhäuten

3000 kg gefalzte Chromleder in Hälften werden in der Gerb-  
5 maschine zunächst gewaschen mit

50,0 % Wasser, 25°C

0,5 % Natriumformiat

Laufzeit 20 Minuten. Anschließend Flotte  
ablassen.

10

Neutralisation:

15,0 % Wasser, 25°C

15

1,0 % Neutralisationsgerbstoff

0,6 % Hydroxypropylmethylcellulose

20 Minuten bewegen, pH-Wert der Flotte; 4,8

Färbung: 1,0 % anionischer Lederfarbstoff

20 Minuten bewegen

20 Fettung: 7,0 % anionische, emulgierbare Lederfettungsmittel  
auf Basis synthetischer oder tierischer  
Fettrohstoffe.

Die Fettungsmittel werden vor der Zugabe

1 : 5 mit Wasser von 60°C emulgiert.

25

Laufzeit 20 Minuten.

Die Hilfsmittel werden schneller und einheitlicher vom Leder  
aufgenommen. Das anfallende Abwasser ist minimal. Die fertig-  
gestellten Leder haben einen weichen Griff, sind sehr egal  
30 gefärbt und haben ein außerordentlich feines Narbenbild.  
Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht des Leders  
(Falzgewicht).

130008/0148

- 18 -  
20Beispiel 7: Faß-Färbung

1000 kg gefälzte, chromgegerbte Kalbleder werden in betriebs-  
üblicher Weise neutralisiert. Die Färbung erfolgt im frischen  
5 Bad mit

20,0 % Wasser, 50°C  
0,2 % Methylcellulose  
10 Minuten bewegen  
10 0,5 % 1 : 1 Metallkomplexe-Farbstoff  
20 Minuten bewegen

Die Fettung kann im gleichen Bad vorgenommen werden. Das Auf-  
ziehen des Farbstoffes auf das Leder erfolgt schneller als ge-  
15 wohnt. Vor dem Herausnehmen der Leder sollte ein Waschvorgang  
eingeschaltet werden.

Die fertiggestellten Leder zeigen eine brillante egale Färbung.  
Auch das Washwasser ist praktisch frei von Farbstoffanteilen.

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht des ver-  
20 arbeiteten Leders (Falzgewicht).

Beispiel 8: Fettung von Bekleidungsledern

Ausgangsmaterial: Schafpickelblößen. Die Pickelblößen werden zu-  
25 nächst in üblicher Weise chromgegerbt. Es folgen Nachgerbung,  
Neutralisation und Färbung.

Die Fettung wird im frischen Bad mit

30 50,0 % Wasser, 60°C  
4,0 % sulfatiertes Wollfett

130008/0148

~~- 10 -~~  
21

- 2,0 % sulfatiertes Sperml  
4,0 % anionisches synthetisches Leder-  
fettungsmittel  
10 Minuten bewegen  
5 0,4 % Hydroxyäthylcellulose  
10 Minuten bewegen

Nach dieser Laufzeit ist das Fettungsmittel vollständig aufge-  
nommen. Nach kurzem Waschen können die Leder aus dem Faß  
10 genommen werden. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Ab-  
welkgewicht.

Statt der genannten ROHAGIT<sup>®</sup>-Typen können mit gleichbleibend  
gutem Erfolg auch die Acrylat-Dispersionen  
15 ROHAGIT SD 15<sup>®</sup>  
ROHAGIT S-ENV<sup>®</sup>  
ROHAGIT S-M<sup>®</sup>  
ROHAGIT M<sup>®</sup>  
20 ROHAGIT S-H<sup>®</sup> eingesetzt werden.

25

30

130008/0148

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**